

JP 2000 - 223157

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The lithium secondary battery with which the aforementioned positive electrode is characterized by having the powdered lithium inclusion manganese nickel multiple oxide which is expressed with empirical-formula  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ), and has hexagonal structure as an active material in a lithium secondary battery equipped with a positive electrode, the negative electrode which has electrochemically an occlusion and the matter which can be emitted, or a lithium metal for a lithium ion as an active material, and nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] The lithium secondary battery according to claim 1 by which the aforementioned lithium inclusion manganese nickel multiple oxide is especially expressed with empirical-formula  $\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y} \text{Ni}_y \text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.25 \leq y \leq 0.35$ ).

[Claim 3] The lithium secondary battery according to claim 1 whose X-ray diffraction full width at half maximum of the lattice plane (104) side which searched for CuK alpha rays in composition of the aforementioned lithium inclusion manganese nickel multiple oxide of  $x = 1$  as a line source is 0.16-0.40 degrees.

[Claim 4] The lithium secondary battery according to claim 1 whose median size of the aforementioned lithium inclusion manganese nickel multiple oxide is 6-30 micrometers.

[Claim 5] The lithium secondary battery according to claim 1 whose aforementioned lithium inclusion manganese nickel multiple oxide is the baking field of the mixture of a manganese nickel compound hydroxide and a lithium compound.

---

[Translation done.]

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】特開2000-223157 (P2000-223157A)

(43) 【公開日】平成12年8月11日 (2000.8.11)

(54) 【発明の名称】リチウム二次電池

(51) 【国際特許分類第7版】

H01M 10/40

C01G 53/00

C04B 35/495

H01M 4/02

4/58

【FI】

H01M 10/40 Z

C01G 53/00 A

H01M 4/02 C

4/58

C04B 35/00 J

【審査請求】未請求

【請求項の数】5

【出願形態】OL

【全頁数】7

(21) 【出願番号】特願平11-19303

(22) 【出願日】平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71) 【出願人】

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 22 31 57(P2000 - 22 31 57A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 August 11 day (2000.8.11)

(54) [Title of Invention] LITHIUM SECONDARY BATTERY

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

H01M 10/40

C01G 53/00

C04B 35/495

H01M 4/02

4/58

[FI]

H01M 10/40 Z

C01G 53/00 A

H01M 4/02 C

4/58

C04B 35/00 J

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 5

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 19303

(22) [Application Date] 1999 January 28 day (1999.1.28)

(71) [Applicant]

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 【発明者】

【氏名】 中島 宏

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 藤本 洋行

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 渡辺 浩志

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 藤谷 伸

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 西尾 晃治

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
三洋電機株式会社内

(74) 【代理人】

【識別番号】 100095762

【弁理士】

【氏名又は名称】 松尾 智弘

【テーマコード（参考）】 4G0304G0485H0035H0145H029

【Fターム（参考）】 4G030 AA02 AA25 AA29 CA01 CA04  
4G048 AA03 AC06 AD03 AD06 5H003 AA04 BA01 BB04 B  
B05 BD02 5H014 AA01 BB01 HH00 HH06 5H029 AJ05 AK0  
3 AL02 AL06 AL07 AL12 AM03 AM07 CJ02 HJ00 HJ02 HJ

[Applicant Code] 000001889

[Name] SANYO ELECTRIC CO. LTD. (DB 69-053-7303)

[Address] Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5

(72) [Inventor]

[Name] Nakajima Hiroshi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Fujimoto going abroad

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Watanabe Hiroshi

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Fujitani Noburu

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(72) [Inventor]

[Name] Nishio, Koji

[Address] Inside of Osaka Prefecture Moriguchi City Keihan Hondori 2-5-5 Sanyo Electric Co. Ltd. (DB 69-053-7303)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100095762

[Patent Attorney]

[Name] MATSUO TOMOHIRO

[Theme Code (Reference)] 4G0304G0485H0035H0145H029

## (57) 【要約】

【課題解決手段】正極が、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活性物質として有する。

【効果】充放電サイクル特性の良いリチウム含有遷移金属酸化物を正極活性物質とするリチウム二次電池が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を活性物質として有する負極と、非水電解液とを備えるリチウム二次電池において、前記正極が、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活性物質として有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、特に、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.25 \leq y \leq 0.35$ ) で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の  $x=1$  の組成における  $\text{CuK}\alpha$  線を線源として求めた格子面 (104) 面のX線回折ピークの半値幅が、 $0.16 \sim 0.40^\circ$  である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物のメジアン径が、 $6 \sim 30 \mu\text{m}$  である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項5】前記リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、マンガン・ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物との混合物の焼成体である請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## (57) 【Abstract】

[Problem solving means] It possesses lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder where positive electrode, is displayed with the composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$  and  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ), possesses and hexagonal crystal structure as active substance.

[Effect(s)] Lithium secondary battery which designates lithium containing transition metal oxide where charge-discharge cycle property is good as the positive electrode active material is offered.

## 【Claim(s)】

[Claim 1] Positive electrode and lithium ion electrochemically intercalation and deintercalation are done, lithium secondary battery which possesses the lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder where densely aforementioned positive electrode, is displayed with composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$  and  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ) possible substance or lithium metal as the active substance in lithium secondary battery which has negative electrode and nonaqueous electrolyte solution which it possesses, possesses and hexagonal crystal structure densely makes feature as the active substance and.

[Claim 2] Aforementioned lithium containing manganese \* nickel composite oxide, especially, lithium secondary battery which is stated in the Claim 1 which is displayed with composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$  and  $0.25 \leq y \leq 0.35$ ).

[Claim 3] Width at half height of X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane which sought  $\text{CuK}\alpha$  line in the composition of  $x=1$  of aforementioned lithium containing manganese \* nickel composite oxide as radiation source, lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which is a  $0.16$  to  $0.40^\circ$ .

[Claim 4] Median diameter of aforementioned lithium containing manganese \* nickel composite oxide, lithium secondary battery which is stated in the Claim 1 which is a  $6$  to  $30 \mu\text{m}$ .

[Claim 5] Aforementioned lithium containing manganese \* nickel composite oxide, lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which is a pyrolysate of mixture of manganese \* nickel compound hydroxide and lithium compound.

## 【Description of the Invention】

[0001]

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池に係わり、詳しくは、充放電サイクル特性が良いリチウム二次電池を提供することを目的とした、前記リチウム含有遷移金属酸化物の改良に関する。

[0002]

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ （六方晶）、 $\text{LiNiO}_2$ （六方晶）、 $\text{LiMnO}_2$ （斜方晶）、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （立方晶）等のリチウム含有遷移金属酸化物がよく知られている。

【0003】 $\text{LiCoO}_2$ は、実用的な特性バランスとしては最も優れているが、コバルト原料が資源的に稀少なために高価であり、電池の製造コストが高くなる。 $\text{LiNiO}_2$ は、ニッケル原料が、コバルト原料に比べて、資源的に豊富なために比較的安価であり、しかも容量が大きいという利点があるが、 $\text{LiCoO}_2$ に比べて、充放電サイクル特性が良くない。 $\text{LiMnO}_2$ 及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、マンガン原料が資源的に豊富なために安価である。しかし、 $\text{LiMnO}_2$ は、 $\text{LiCoO}_2$ 及び $\text{LiNiO}_2$ に比べて、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きいために、充放電サイクル特性が極めて良くない。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ も、Mnがヤーンテラーイオンであること、及び、充放電サイクルにおいて放電容量の低下をもたらす秩序化エネルギーが比較的大きいことから、充放電サイクル特性が良くない。このように、従来のリチウム含有遷移金属酸化物は、高価な $\text{LiCoO}_2$ を除きいずれも充放電サイクル特性が良くなかった。このため、安価で、しかも充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池用正極活物質の開発が要望されていた。

【0004】そこで、かかる要望に応えるべく鋭意研究した結果、本発明者らは、六方晶構造を有する特定のマンガン・ニッケル複合酸化物を正極活物質として用いることにより、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とするリチウム二次電池に比べても充放電サイクル特性の良いリチウム二次電池が低コストで得られることを見いだした。

【0005】本発明は、かかる知見に基づきなされたも

[0001]

[Invention belongs technological field] This invention related to lithium secondary battery which designates lithium containing transition metal oxide as the positive electrode active material, details offer lithium secondary battery where charge-discharge cycle property is good densely made the object, it regards improvement of aforementioned lithium containing transition metal oxide.

[0002]

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention] As positive electrode active material of lithium secondary battery,  $\text{LiCoO}_2$  (hexagonal crystal),  $\text{LiNiO}_2$  (hexagonal crystal),  $\text{LiMnO}_2$  (orthorhombic crystal) and the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (cubic crystal) or other lithium containing transition metal oxide are well known.

[0003]  $\text{LiCoO}_2$  is superior as practical characteristic balance in cost, but with expensive, the production cost of battery becomes high because cobalt starting material is rare in the resource wise.  $\text{LiNiO}_2$  is a benefit that nickel starting material, with relatively inexpensive, furthermore the capacity is large to resource wise because of abundant in comparison with the cobalt starting material, but charge-discharge cycle property is not good in comparison with  $\text{LiCoO}_2$ . As for  $\text{LiMnO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , manganese starting material in resource wise is inexpensive because of abundant. But,  $\text{LiMnO}_2$ , because change of crystal structure in charge-discharge cycle in comparison with  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ , is large, charge-discharge cycle property is not good mastering. In addition,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Mn is Jahn Teller ion, from the fact that ordering energy which brings decrease of discharge capacity in the and charge-discharge cycle is large relatively, charge-discharge cycle property is not good. This way, as for conventional lithium containing transition metal oxide, excluding expensive  $\text{LiCoO}_2$  which charge-discharge cycle property without being good. Because of this, with inexpensive, furthermore development of positive electrode active material for lithium secondary battery where charge-discharge cycle property is good was demanded.

[0004] Then, in order that you answer to this demand, result of diligent research, as for these inventors, lithium secondary battery where charge-discharge cycle property is good in comparison with the lithium secondary battery which designates  $\text{LiCoO}_2$  as positive electrode active material specific manganese \* nickel composite oxide which possesses hexagonal crystal structure as positive electrode active material by using, is acquired discovered densely with low cost.

[0005] This invention being something which it can be based on

のであって、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする、充放電サイクル特性が極めて良いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を活物質として有する正極と、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属を活物質として有する負極と、非水電解液とを備える。

【0007】正極の活物質は、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ) で表され、且つ六方晶構造を有する粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物である。 $0.25 \leq y \leq 0.35$  のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が小さいので、好ましい。 $0.20 \leq y \leq 0.39$  に限定されるのは、 $y < 0.20$  の場合は六方晶構造を維持することが困難になって結晶構造の安定性が低下し、一方  $y > 0.39$  の場合はリチウム層中の遷移金属の比率が少なくなってリチウム層と酸素層との結合性が低下し、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きくなるからである。なお、 $0.1 \leq x \leq 1.2$  に限定されるのは、六方晶構造を維持しつつ含有可能なリチウム量がこの範囲だからである。

【0008】リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物としては、メジアン径が  $6 \sim 30 \mu\text{m}$  のものが好ましく、また  $x=1$  の組成、すなわち  $x=1$  のリチウム含有状態における  $\text{CuK}\alpha$  線を線源として求めた格子面 ( $104$ ) 面の  $X$  線回折ピークの半値幅が、 $0.16 \sim 0.40^\circ$  であるものが、好ましい。充放電サイクルにおける結晶構造の変化が小さく、充放電サイクル特性が良いからである。

【0009】リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物は、マンガンとニッケルとを含有する水溶液にアルカリを添加してマンガン・ニッケル複合水酸化物を共沈物として沈殿させ（共沈法）、次いでこのマンガン・ニッケル複合水酸化物とリチウム化合物とを混合し、焼成することにより、合成することができる。なお、マンガン化合物とニッケル化合物とリチウム化合物とを粉体混合し、焼成する固相反応に依る合成法では、単一相からな

this knowledge, designates lithium containing transition metal oxide as positive electrode active material, lithium secondary battery which charge-discharge cycle property is goodmastering is offered densely makes object.

[0006]

[Means to Solve the Problems] It has negative electrode and no aqueous electrolyte solution where lithium secondary battery (this invention battery) which relates to this invention is displayed with composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$  and  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ), electrochemically intercalation and deintercalation does positive electrode and the lithium ion which possess and lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder which possesses the hexagonal crystal structure as active substance densely possesses possible substance or lithium metal as active substance.

[0007] It is a lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder where active substance of positive electrode is displayed with composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1.2$  and  $0.20 \leq y \leq 0.39$ ), possesses and hexagonal crystal structure. lithium containing manganese \* nickel composite oxide of  $0.25 \leq y \leq 0.35$ , because change of crystal structure in charge-discharge cycle is small, it is desirable. As for being limited in  $0.20 \leq y \leq 0.39$ , in case of  $y < 0.20$  maintains the hexagonal crystal structure densely becoming difficult, stability of crystal structure to decrease, when on one hand it is a  $y > 0.39$ , ratio of transition metal in lithium layer decreasing, bonding ability of lithium layer and oxygen layer to decrease, because change of crystal structure in charge-discharge cycle becomes large. Furthermore, therefore as for being limited in  $0.1 \leq x \leq 1.2$ , while maintaining hexagonal crystal structure, content possible amount of lithium this range is.

[0008] As lithium containing manganese \* nickel composite oxide, median diameter those of  $6 \sim 30 \mu\text{m}$  is desirable, width at half height of the X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane which sought  $\text{CuK}\alpha$  line in addition in composition of  $x=1$ , namely lithium containing state of  $x=1$  as radiation source, those which are  $0.16 \sim 0.40^\circ$ , is desirable. Change of crystal structure in charge-discharge cycle to be small, because charge-discharge cycle property is good.

[0009] Lithium containing manganese \* nickel composite oxide adding alkali to aqueous solution which contains manganese and the nickel, precipitating manganese \* nickel compound hydroxide as coprecipitate, (coprecipitation method), next can mix this manganese \* nickel compound hydroxide and lithium compound, can synthesize by calcining. Furthermore, with synthetic method due to solid phase reaction which powder mixes manganese compound and nickel compound and

る化合物を得ることは困難である。リチウム化合物としては、硝酸リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、リン酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、酸化リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、シュウ酸リチウムが例示される。

【0010】負極の活物質は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又はリチウム金属である。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金；黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料；正極の活物質に比べて電位が低い、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物が例示される。

【0011】非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、環状炭酸エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。非水電解液の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_n\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$ ) [式中、 $m$ 及び $n$ は各独立して1~5の整数。]、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2$ ) [式中、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は各独立して1~5の整数。]が例示される。

【0012】本発明におけるリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物は、充放電サイクルにおいて結晶構造が変化しにくい。したがって、本発明電池は、優れた充放電サイクル特性を有する。

#### 【0013】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】(実験1) 本発明電池及び比較電池を作製し、充放電サイクル特性を比較した。

#### 【0015】(実施例1~5)

lithium compound, calcines, as for obtaining compound which consists of single phase it is difficult. As lithium compound, lithium nitrate, lithium carbonate, lithium sulfate, lithium phosphate, lithium hydroxide, the lithium chloride, lithium bromide, lithium iodide, lithium oxide, lithium formate, lithium acetate, the lithium benzoate, lithium citrate and lithium oxalate are illustrated.

[0010] lithium ion electrochemically intercalation and deintercalation it does active substance of negative electrode, densely it is a possible substance or a lithium metal. lithium ion electrochemically intercalation and deintercalation is done, as possible substance densely, voltage is low lithium-aluminum alloy and lithium-lead alloy, lithium-tin alloy or other lithium alloy; the graphite, coke and organic pyrolysis or other carbon material; in comparison with active substance of the positive electrode,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  or other metal oxide are illustrated.

[0011] As solvent of nonaqueous electrolyte solution, mixed solvent of ethylene carbonate, propylene carbonate, the vinylene carbonate, butylene carbonate or other cyclic carbonate ester, cyclic carbonate ester and dimethyl carbonate diethyl carbonate, methylethyl carbonate, the 1,2-diethoxy ethane, 1,2-dimethoxyethane and ethoxy methoxy ethane or other low boiling solvent is illustrated. As solute of nonaqueous electrolyte solution,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , the  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$  and  $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$  (in Formula, as for  $m$  and  $n$  each becoming independent, integer of 1 to 5.)  $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$  (in Formula, as for  $p$  and  $q$  and  $r$  each becoming independent, integer of 1 to 5.) is illustrated.

[0012] As for lithium containing manganese \* nickel composite oxide in this invention, crystal structure is difficult to change in the charge-discharge cycle. Therefore, this invention battery has charge-discharge cycle property which is superior.

#### [0013]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained in detail on basis of the Working Example, but this invention it is not something which is limited in the below-mentioned Working Example, modifying appropriately in range which does not modify gist, it executes it is possible ones densely.

[0014] (Experiment 1) This invention battery and comparison battery were produced, charge-discharge cycle property was compared.

#### [0015] (Working Example 1 to 5)

【正極の作製】酢酸マンガンを  $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$  と、硝酸ニッケル  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$  とをモル比 8.0:2.0、7.5:2.5、7.0:3.0、6.5:3.5 又は 6.1:3.9 で混合し、50 体積% エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30 体積% アンモニア水を添加して、沈殿物（マンガニッケル複合水酸化物）を得た（共沈法）。各沈殿物をろ取し、これと硝酸リチウム  $(\text{LiNO}_3)$  とを、Mn 及び Ni の総量と Li との原子比 1.0:1.0 で混合し、酸素雰囲気中にて、650°C で 48 時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式  $\text{LiMn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$  又は  $\text{LiMn}_{0.61}\text{Ni}_{0.39}\text{O}_2$  で表されるメジアン径 3  $\mu\text{m}$  の 5 種の粉末状のリチウム含有マンガニッケル複合酸化物を作製した。メジアン径はレーザー回折法により求めた値であり、以下のメジアン径も全て同法により求めたものである。各リチウム含有マンガニッケル複合酸化物を粉末 X 線回折（線源：Cu K $\alpha$ 、測定範囲 2 $\theta$ ：10°~90°、測定間隔：0.01°、測定速度：0.01°/秒、発散スリット：0.5°、散乱スリット：0.5°、受光スリット：0.15mm）により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造（単一相）であり、格子面（104）面の X 線回折ピークの半値幅は、順に、0.49°、0.50°、0.50°、0.51° 及び 0.51° であった。なお、以下の半値幅も全て同法により求めたものである。

【0016】正極活物質としての上記の各リチウム含有マンガニッケル複合酸化物と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比 90:6:4 で混練して正極合剤を調製し、この正極合剤を 2 トン/cm<sup>2</sup> の圧力で直径 20 mm の円盤状に加圧成型し、真空中にて 250°C で 2 時間乾燥して、5 種の正極を作製した。

【0017】【負極の作製】リチウム-アルミニウム合金の圧延板を打ち抜いて、直径 20 mm の円盤状の負極を作製した。

【0018】【非水電解液の調製】エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1:2:1 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を 1 モル/リットル溶かして、非水電解液を調製した。

【0019】【リチウム二次電池の作製】上記の各正極、負極及び非水電解液を使用して、扁平形のリチウム二次電池（本発明電池）A1~A5 を作製した。正極と負極の容量比を 1:1.1 とし、電池容量が正極容量によ

[Production of positive electrode] It mixed manganese acetate ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) and nickel nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) with mole ratio 8.0:2.0, 7.5:2.5, 7.0:3.0 and 6.5:3.5 or 6.1:3.9 inserted in 50 vol% ethyl alcohol aqueous solution and agitated, added 30 vol% ammonia water, acquired precipitate (manganese \* nickel compound hydroxide) (coprecipitation method). It filtered each precipitate, this and mixed lithium nitrate ( $\text{LiNO}_3$ ) with atomic ratio 1.0:1.0 of the total weight and Li of Mn and Ni, in oxygen atmosphere, the 4 8-hour calcined with 650 °C, to room temperature after cooling, powder fragment it did with jet mill, it produced lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder of 5 kind of median diameter 3  $\mu\text{m}$  which is displayed with composition formula  $\text{LiMn}_{0.80}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$  or  $\text{LiMn}_{0.61}\text{Ni}_{0.39}\text{O}_2$ . median diameter at value which was sought with laser diffraction, is something which was sought median diameter below with all same method. When each lithium containing manganese \* nickel composite oxide was inspected with powder X-ray diffraction (radiation source: Cu K, measurement range 2:10 to 90°, measurement interval: 0.01°, measuring speed: 0.01°/sec, dispersion slit: 0.5°, scattering slit: 0.5° and receiving slit: 0.15 mm), as for the crystal structure in each case with hexagonal crystal structure (single phase), as for width at half height of X-ray diffraction peak of the lattice plane (104) plane, in order, was a 0.49°, a 0.50°, a 0.50°, a 0.51° and a 0.51°. Furthermore, it is something which was sought width at half height below with all same method.

[0016] Kneading polyvinylidene fluoride as acetylene black and adhesive as above-mentioned each lithium containing manganese \* nickel composite oxide and conductor as positive electrode active material, with weight ratio 90:6:4, it manufactured the positive electrode compound, with pressure of 2 ton/cm<sup>2</sup> press molding did this positive electrode compound in the disk shape of diameter 20 mm, under vacuum 2 hours dried with 250 °C, produced positive electrode of 5 kind.

[0017] [Production of negative electrode] Driving out rolling plate of lithium aluminum alloy, it produced negative electrode of disc shape of diameter 20 mm.

[0018] [Manufacturing nonaqueous electrolyte solution] 1 mole/liter melting  $\text{LiPF}_6$  of ethylene carbonate and in mixed solvent of volume ratio 1:2:1 of dimethyl carbonate and ethyl methyl carbonate, it manufactured nonaqueous electrolyte solution.

[0019] [Production of lithium secondary battery] Above-mentioned each positive electrode, using negative electrode and nonaqueous electrolyte solution, it produced lithium secondary battery (this invention battery) A1 to A5 of flat shape. It



り規制されるようにした。なお、以下の電池も正極と負極の容量比を全て 1 : 1.1 とした。図 1 は、作製したリチウム二次電池の断面図であり、図示のリチウム二次電池 A は、正極 1、負極 2、これらを離間するセパレータ 3、正極缶 4、負極缶 5、正極集電体 6、負極集電体 7、ポリプロピレン製の絶縁パッキング 8 などからなる。正極 1 及び負極 2 は、非水電解液を含浸したセパレータ 3 を介して対向して正極缶 4 及び負極缶 5 が形成する電池缶内に収容されており、正極 1 は正極集電体 6 を介して正極缶 4 に、負極 2 は負極集電体 7 を介して負極缶 5 に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0020】（比較例 1）酢酸マンガんと、硝酸ニッケルとをモル比 8.1 : 1.9 で混合したこと以外は実施例 1 ~ 5 における正極活物質の作製方法と同様にして、組成式  $\text{Li Mn}_{0.81} \text{Ni}_{0.19} \text{O}_2$  で表されるメジアン径  $3 \mu\text{m}$  の粉末状のリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物の格子面 (104) 面の X 線回折ピークの半値幅は、 $0.49^\circ$  であった。正極活物質としてこのリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例 1 ~ 5 と同様にして、比較電池 X1 を作製した。

【0021】（比較例 2）酢酸マンガんと、硝酸ニッケルとをモル比 6.0 : 4.0 で混合したこと以外は実施例 1 ~ 5 における正極活物質の作製方法と同様にして、組成式  $\text{Li Mn}_{0.60} \text{Ni}_{0.40} \text{O}_2$  で表されるメジアン径  $3 \mu\text{m}$  の粉末状のリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物の格子面 (104) 面の X 線回折ピークの半値幅は、 $0.51^\circ$  であった。正極活物質としてこのリチウム含有マンガ・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例 1 ~ 5 と同様にして、比較電池 X2 を作製した。

【0022】（比較例 3）酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) と二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ ) と酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) とを、モル比 1.00 : 1.20 : 0.80 で混合し、

designated volume ratio of positive electrode and negative electrode as 1:1.1, battery capacity it tried to be regulated by positive electrode capacity. Furthermore, also battery below designated the volume ratio of positive electrode and negative electrode as all 1:1.1. As for Figure 1, with sectional view of lithium secondary battery which is produced, as for lithium secondary battery A in illustration, positive electrode 1 and negative electrode 2, it consists of the separator 3, positive electrode can 4, negative electrode can 5, positive electrode collector 6, negative electrode collector 7 and insulating packing 8 etc of polypropylene which alienate these. positive electrode 1 and negative electrode 2 through separator 3 which impregnates nonaqueous electrolyte solution opposing, are accommodated inside battery can which positive electrode can 4 and the negative electrode can 5 form, as for positive electrode 1 through positive electrode collector 6, negative electrode 2 through the negative electrode collector 7, is connected by negative electrode can 5, to positive electrode can 4, respectively, to the outside has reached point where it can remove with chemical energy which it occurs in battery inside a electrical energy.

[0020] (Comparative Example 1) Other than thing which mixes manganese acetate and nickel nitrate with themole ratio 8.1:1.9 lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder of median diameter  $3 \mu\text{m}$  which is displayed with the composition formula  $\text{Li Mn}_{0.81} \text{Ni}_{0.19} \text{O}_2$  with as similar to preparation method of positive electrode active material in Working Example 1 to 5, was produced. width at half height of X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane of this lithium containing manganese \* nickel composite oxide was  $0.49^\circ$ . Other than thing which uses this lithium containing manganese \* nickel composite oxide as positive electrode active material comparison battery X1 was produced with as similar to Working Example 1 to 5.

[0021] (Comparative Example 2) Other than thing which mixes manganese acetate and nickel nitrate with themole ratio 6.0:4.0 lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder of median diameter  $3 \mu\text{m}$  which is displayed with the composition formula  $\text{Li Mn}_{0.60} \text{Ni}_{0.40} \text{O}_2$  with as similar to preparation method of positive electrode active material in Working Example 1 to 5, was produced. width at half height of X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane of this lithium containing manganese \* nickel composite oxide was  $0.51^\circ$ . Other than thing which uses this lithium containing manganese \* nickel composite oxide as positive electrode active material comparison battery X2 was produced with as similar to Working Example 1 to 5.

[0022] (Comparative Example 3) It mixed lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) and manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ) and nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), with mole ratio 1.00:1.20:0.80, formed in tablets, in air 20 hour

錠剤に成形し、空気中にて  $850^{\circ}\text{C}$  で 20 時間焼成し、室温まで冷却した後、水洗し、 $110^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、ジェットミルで粉碎して、組成式  $\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$  で表されるメジアン径  $3\text{ }\mu\text{m}$  のリチウム含有マンガニ・ニッケル複合酸化物を作製した。このリチウム含有マンガニ・ニッケル複合酸化物の格子面 (104) 面の X 線回折ピークの半値幅は、 $0.29^{\circ}$  であった。正極活物質としてこのリチウム含有マンガニ・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例 1～5 と同様にして、比較電池 X3 を作製した。

[0023] 〈各電池の容量維持率〉本発明電池 A1～A5 及び比較電池 X1～X3 について、電流密度  $0.15\text{ mA/cm}^2$  で  $4.2\text{ V}$  まで充電した後、電流密度  $0.15\text{ mA/cm}^2$  で  $2.8\text{ V}$  まで放電する充放電を 20 サイクル行い、各電池の 20 サイクル目の容量維持率を下式より求めた。結果を表 1 に示す。

[0024] 容量維持率 (%) = (20 サイクル目の放電容量 / 1 サイクル目の放電容量)  $\times 100$

[0025]

[表 1]

	正極活物質	格子面 (104) 面の X 線回折ピークの半値幅 ( $^{\circ}$ )	容量維持率 (%)
本発明電池 A1	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.49	94.3
本発明電池 A2	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	0.50	95.6
本発明電池 A3	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$	0.50	96.0
本発明電池 A4	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.51	95.8
本発明電池 A5	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.51	94.2
比較電池 X1	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.49	92.4
比較電池 X2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.51	92.5
比較電池 X3	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$	0.29	90.9

[0026] 表 1 より、本発明電池 A1～A5 は、比較電池 X1～X3 に比べて、容量維持率が大きく、充放電サイクル特性が良いことが分かる。また、本発明電池 A2～A4 の容量維持率が特に大きいことから、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  において  $0.25 \leq y \leq 0.35$  であるリチウム含有マンガニ・ニッケル複合酸化物を使用することが好ましいことが分かる。

calcined with  $850^{\circ}\text{C}$ , aftercooling, water wash it did to room temperature, dried with  $110^{\circ}\text{C}$ , the powder fragment did with jet mill, it produced lithium containing manganese \* nickel composite oxide of median diameter  $3\text{ }\mu\text{m}$  which is displayed with composition formula  $\text{LiMn}_{0.60}\text{Ni}_{0.40}\text{O}_2$ . width at half height of X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane of this lithium containing manganese \* nickel composite oxide was  $0.29^{\circ}$ . Other than thing which uses this lithium containing manganese \* nickel composite oxide as positive electrode active material comparison battery X3 was produced with as similar to Working Example 1 to 5.

[0023] [Capacity retention of each battery] Concerning this invention battery A1 to A5 and comparison battery X1 to X3, with current density  $0.15\text{ mA/cm}^2$  to  $4.2\text{ V}$  aftercharging, with current density  $0.15\text{ mA/cm}^2$  charge-discharge which discharges 20 cycle was done to  $2.8\text{ V}$ , capacity retention of 20 th cycle of each battery was sought from the formula below. result is shown in Table 1.

[0024] Capacity retention (%) = (discharge capacity of discharge capacity / 1st cycle of 20 th cycle)  $\times 100$

[0025]

[Table 1]

[0026] From Table 1, as for this invention battery A1 to A5, capacity retention is large in comparison with comparison battery X1 to X3, charge-discharge cycle property is good, understands densely. In addition, uses lithium containing manganese \* nickel composite oxide which is a  $0.25 \leq y \leq 0.35$  from fact that the capacity retention of this invention battery A2 to A4 especially is large, in composition formula  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  densely is desirable, understands densely.

【0027】(実験2) リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0028】酢酸マンガんと、硝酸ニッケルとをモル比7.0:3.0で混合し、50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30体積%アンモニア水を添加して、沈殿物(マンガン・ニッケル複合水酸化物)を得た(共沈法)。この沈殿物をろ取し、これと硝酸リチウムとを、Mn及びNiとLiとの原子比1.0:1.0で混合し、酸素雰囲気中にて、700°C、750°C、800°C、850°C又は900°Cで48時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式 $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるメジアン径3 $\mu\text{m}$ の5種の粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を粉末X線回折(線源:  $\text{CuK}\alpha$ 、測定範囲 $2\theta$ : 10~90°、測定間隔: 0.01°、測定速度: 0.01°/秒、発散スリット: 0.5°、散乱スリット: 0.5°、受光スリット: 0.15mm)により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造(単一相)であり、格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅は、順に、0.40°、0.31°、0.23°、0.16°及び0.13°であった。正極活物質としてこれらの各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1~5と同様にして、扁平形のリチウム二次電池(本発明電池)A6~A10を作製し、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の20サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池A3の結果も表1より転記して示してある。

【0029】

【表2】

	焼成温度 (°C)	格子面(104)面の X線回折ピークの 半値幅(°)	容量維持率 (%)
本発明電池A3	650	0.50	96.0
本発明電池A6	700	0.40	96.9
本発明電池A7	750	0.31	97.1
本発明電池A8	800	0.23	97.0
本発明電池A9	850	0.16	96.8
本発明電池A10	900	0.13	96.0

[0027] (Experiment 2) Width at half height of X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane of lithium containing manganese \* nickel composite oxide and relationship of the charge-discharge cycle property were inspected.

[0028] It mixed manganese acetate and nickel nitrate with mole ratio 7.0:3.0, inserted in 50 vol% ethyl alcohol aqueous solution and agitated, added 30 vol% ammonia water, acquired precipitate (manganese \* nickel compound hydroxide) (coprecipitation method). It filtered this precipitate, this and mixed lithium nitrate, with atomic ratio 1.0:1.0 of the Mn and Ni and Li, in oxygen atmosphere, 48-hour calcined with 700°C, 750°C, 800°C, 850°C or 900°C to room temperature after cooling, powder fragment it did with jet mill, it produced lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder of 5 kind of median diameter 3  $\mu\text{m}$  which is displayed with composition formula  $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ . When each lithium containing manganese \* nickel composite oxide was inspected with powder X-ray diffraction (radiation source:  $\text{CuK}\alpha$ , measurement range  $2\theta$ : 10 to 90°, measurement interval: 0.01°, measuring speed: 0.01°/sec, dispersion slit: 0.5°, scattering slit: 0.5° and receiving slit: 0.15 mm), as for the crystal structure in each case with hexagonal crystal structure (single phase), as for width at half height of X-ray diffraction peak of the lattice plane (104) plane, in order, was a 0.40°, a 0.31°, a 0.23°, a 0.16° and a 0.13°. Other than thing which uses these each lithium containing manganese \* nickel composite oxide as positive electrode active material it produced lithium secondary battery (this invention battery) A6 to A10 of flat shape with as similar to Working Example 1 to 5, doing the charge-discharge cycle test of same condition as those which were done with Experiment 1, it sought capacity retention of 20th cycle of each battery. result is shown in Table 2. Posting also result of this invention battery A3 from Table 1, it is shown in the Table 2.

[0029]

[Table 2]

【0030】表2に示すように、本発明電池A6～A9は、本発明電池A3及びA10に比べて、容量維持率が大きい。本発明電池A3の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅が過大で、結晶性が低過ぎたために、充放電サイクルにおける結晶構造の変化が大きかったためと考えられる。また、本発明電池A10の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅が過小で、結晶性が高過ぎたために、結晶構造の一部に変化が生じたためと考えられる。

【0031】(実験3) リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物のメジアン径と充放電サイクル特性の関係を調べた。

【0032】酢酸マンガんと、硝酸ニッケルとをモル比7.0:3.0で混合し、50体積%エチルアルコール水溶液に入れて攪拌し、30体積%アンモニア水を添加して、沈殿物(マンガン・ニッケル複合水酸化物)を得た(共沈法)。この沈殿物をろ取し、これと硝酸リチウムとを、Mn及びNiとLiとの原子比1.0:1.0で混合し、酸素雰囲気中にて、650°Cで48時間焼成し、室温まで冷却した後、ジェットミルで粉碎して、組成式 $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$ で表されるメジアン径6 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 又は35 $\mu\text{m}$ の5種の粉末状のリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した。各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を粉末X線回折(線源: Cu K $\alpha$ 、測定範囲 $2\theta$ : 10°~90°、測定間隔: 0.01°、測定速度: 0.01°/秒、発散スリット: 0.5°、散乱スリット: 0.5°、受光スリット: 0.15mm)により調べたところ、結晶構造はいずれも六方晶構造(単一相)であり、格子面(104)面のX線回折ピークの半値幅は、順に、0.50°、0.50°、0.49°、0.49°及び0.49°であった。正極活物質としてこれらの各リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物を使用したこと以外は実施例1~5と同様に、扁平形のリチウム二次電池(本発明電池)A11~A15を作製し、実験1で行ったものと同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の20サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池A3の結果も表1より転記して示してある。

[0030] As shown in Table 2, as for this invention battery A6 to A9, capacity retention is large in comparison with this invention battery A3 and A10. As for capacity retention of this invention battery A3 being small, width at half height of X-ray diffraction peak of the lattice plane (104) plane of lithium containing manganese \* nickel composite oxide which you use as positive electrode active material being excessive, because crystallinity is too low, it is thought for sake of change of crystal structure in charge-discharge cycle is large. In addition, that capacity retention of this invention battery A10 is small width at half height of the X-ray diffraction peak of lattice plane (104) plane of lithium containing manganese \* nickel composite oxide which you use as positive electrode active material being too small, because crystallinity is too high, it is thought for sake of change occurs in portion of crystal structure.

[0031] (Experiment 3) Median diameter of lithium containing manganese \* nickel composite oxide and relationship of charge-discharge cycle property were inspected.

[0032] It mixed manganese acetate and nickel nitrate with mole ratio 7.0:3.0, inserted in 50 vol% ethyl alcohol aqueous solution and agitated, added 30 vol% ammonia water, acquired precipitate (manganese \* nickel compound hydroxide) (coprecipitation method). It filtered this precipitate, this and mixed lithium nitrate, with atomic ratio 1.0:1.0 of the Mn and Ni and Li, in oxygen atmosphere, 48-hour calcined with 650°C, to room temperature after cooling, powder fragment it with jet mill, median diameter 6  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , it produced 30  $\mu\text{m}$  or 35  $\mu\text{m}$  which are displayed with composition formula  $\text{LiMn}_{0.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_2$  lithium containing manganese \* nickel composite oxide of powder of 5 kind. When each lithium containing manganese \* nickel composite oxide was inspected with powder X-ray diffraction (radiation source: Cu K, measurement range 2:10 to 90°, measurement interval: 0.01°, measuring speed: 0.01°/sec, dispersion slit: 0.5°, scattering slit: 0.5° and receiving slit: 0.15 mm), as for the crystal structure in each case with hexagonal crystal structure (single phase), as for width at half height of X-ray diffraction peak of the lattice plane (104) plane, in order, was a 0.50°, a 0.50°, a 0.49°, a 0.49° and a 0.49°. Other than thing which uses these each lithium containing manganese \* nickel composite oxide as positive electrode active material it produced lithium secondary battery (this invention battery) A11 to A15 of flat shape with as similar to Working Example 1 to 5, doing the charge-discharge cycle test of same condition as those which were done with Experiment 1, it sought capacity retention of 20th cycle of each battery. result is shown in Table 3. Posting also result of this invention battery A3 from Table 1, it is shown in the

Table 3.

[0033]

[Table 3]

[0033]

[表 3]

	メジアン径 ( $\mu\text{m}$ )	格子面(104)面の X線回折ピークの 半値幅( $^\circ$ )	容量維持率 (%)
本発明電池A3	3	0.50	96.0
本発明電池A11	6	0.50	96.7
本発明電池A12	10	0.50	96.9
本発明電池A13	20	0.49	96.9
本発明電池A14	30	0.49	96.8
本発明電池A15	35	0.49	96.1

[0034] 表3に示すように、本発明電池A11～A14は、本発明電池A3及びA15に比べて、容量維持率が大きい。本発明電池A3の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の粒径が過小なために、その一部が非水電解液に溶出したためと考えられる。また、本発明電池A15の容量維持率が小さいのは、正極活物質として使用したリチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物の比表面積が過小なために、充放電反応性が低下したためと考えられる。

[0035] 上記の実施例では、本発明を扁平形のリチウム二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は、電池の形状に制限は無く、円筒形等の種々の形状のリチウム二次電池に適用可能である。

[0036]

【発明の効果】本発明により、充放電サイクル特性の良いリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した扁平形のリチウム二次電池の断面図である。

[0034] As shown in Table 3, as for this invention battery A11 to A14, capacity retention is large in comparison with this invention battery A3 and A15. That capacity retention of this invention battery A3 is small because particle diameter of lithium containing manganese \* nickel composite oxide which you use as positive electrode active material is too small, it is thought for the sake of part of that liquates in nonaqueous electrolyte solution. In addition, that capacity retention of this invention battery A15 is small it is thought the for sake of charge-discharge reaction characteristic decreases because specific surface area of the lithium containing manganese \* nickel composite oxide which you use as positive electrode active material is too small.

[0035] With above-mentioned Working Example, listing case where this invention is applied to lithium secondary battery of flat shape to example, you explained, but as for this invention, there is not restriction in shape of battery, it is applicable in lithium secondary battery of cylindrical or other various shape.

[0036]

[Effects of the Invention] Due to this invention, lithium secondary battery which designates lithium containing transition metal oxide where charge-discharge cycle property is good as positive electrode active material is offered.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a sectional view of lithium secondary battery of flat shape which is produced with the Working Example.

## 【符号の説明】

- A     リチウム二次電池  
 1     正極  
 2     負極  
 3     セパレータ  
 4     正極缶  
 5     負極缶  
 6     正極集電体  
 7     負極集電体  
 8     絶縁パッキング

## [Explanation of Reference Signs in Drawings]

- A     lithium secondary battery  
 1     positive electrode  
 2     negative electrode  
 3     separator  
 4     positive electrode can  
 5     negative electrode can  
 6     positive electrode collector  
 7     negative electrode collector  
 8     insulating packing

【図 1】

[Figure 1]

